

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2514386号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 7 月 10 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 4 月 30 日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/62 10/00	M F G	9363-4 J	C 0 8 F 4/62 10/00	M F G

発明の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-298756	(73) 特許権者	999999999 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22) 出願日	昭和62年(1987)11月26日	(72) 発明者	齋藤 純 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦駅前4丁目15番地の14
(65) 公開番号	特開平1-139603	(72) 発明者	浜崎 忠光 千葉県市原市五井8890番地
(43) 公開日	平成1年(1989)6月1日	(74) 代理人	弁理士 野中 克彦
		審査官	原田 隆興
		(56) 参考文献	特開 昭62-174206 (J P, A) 特開 平1-139602 (J P, A) 特開 昭56-34712 (J P, A) 特開 昭56-32505 (J P, A) 特開 昭56-32507 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 三ハロゲン化アルミニウム又は三ハロゲン化鉄にマグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物を反応させて得られる固体生成物 (I) に、

(A工程) 電子供与性化合物、ポリシロキサン又は有機ケイ素化合物の存在下において、四ハロゲン化チタンを反応させる工程 (以下A工程という) および、

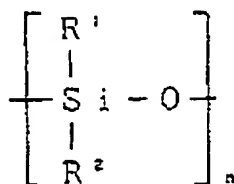
(B工程) 電子供与性化合物、ポリシロキサン又は有機ケイ素化合物の存在下において、チタン又はバナジウムのアルコキシドを反応させる工程 (以下B工程という) の2工程を経て得られる遷移金属化合物担持最終固体生成物 (以下固体生成物 (II) という) と有機アルミニウム化合物とを組合わせた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、

不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分の全部および溶剤部分の大部分を重合系に循環し、該溶剤部分の一部を該重合系に供給する該重合用触媒の希釈、調合用溶剤として循環使用する一方、該ポリエチレン部分を引き続いて乾燥系に送り、乾燥を行って溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離し、該溶剤蒸気を凝縮させ、凝縮液をポリエチレン製造系内に流入させるパージ用溶剤として循環使用することを特徴とするポリエチレンの製造法。

【請求項2】 電子供与性化合物として、  
一般式

(2)

特許2514386



(式中R<sup>1</sup>若しくはR<sup>2</sup>はケイ素に結合しうる同種または異種の残基であり、 $3 \leq n \leq 10,000$ である。)で表わされるポリシロキサンを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項3】電子供与性化合物として、一般式R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si(O R<sup>2</sup>)<sub>m</sub>...(式中R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までの炭化水素基であり、また0 ≤ m < 4である。)で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項4】電子供与性化合物として、エーテル、エステル、アルデヒド、ケトン若しくはカルボン酸から選ばれた1種または2種以上の酸素含有有機化合物を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項5】遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(A工程)の反応を行わせた後、続いて(B工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項6】遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(B工程)の反応を行わせた後、続いて(A工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項7】スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項8】重合系からスラリーの一部を連続的に重合系の圧力より低い圧力下の帯域に抜き出すことにより、気体状部分とポリエチレンスラリー部分に分離し、分離された気体状部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項9】ポリエチレンを含む落圧されたスラリーを遠心分離法により溶剤部分とポリエチレン部分に分離し、分離された溶剤部分の大部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項10】バージ用溶剤が差圧式レベル計バージ用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

ンパウダーの沈降防止用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項14】乾燥工程で分離された凝縮液をバージ用溶剤として使用後、なお残余がある場合に、該残余の凝縮液を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項15】循環させる溶剤部分中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【請求項16】循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、ポリエチレンの製造方法に関する。更に詳しくは本発明は、特定のチーグラー系触媒を用いて、より簡略化されたプロセスにより、ポリエチレンを製造する方法に関するものである。

以下、本発明においてエチレンの重合または重合体とは、エチレンの単独重合または単独重合体の他に、エチレンと共重合し得る他のα-オレフィンとの共重合または共重合体を含めるものとし、エチレンの単独重合体およびエチレン単位の含有量が50重量%以上の共重合体をポリエチレンと総称することにする。

【従来の技術とその問題点】

近年、チーグラー型担持触媒を用いてポリエチレンを製造する技術が普及しているが、これは主に、触媒の利用効率を高め、触媒除去工程を省略し、製造プロセスの簡略化を可能にしたことに基づいている。しかし、なお一層の製造プロセスの簡略化による、より経済的なポリエチレンの製造方法の追求が継続されている。

チーグラー型担持触媒の担体としては、すでに無水塩化マグネシウムまたはその変成物、グリニャール試薬などの有機マグネシウムハロゲン化物、マグネシウムエトキシドのごとき有機マグネシウム化合物、あるいは、アルミナ、シリカアルミナなどのマグネシウム以外の化合物が使用されていることは公知である。

それに対し、本発明者らは、それらの担体とは本質的に異なる、塩化アルミニウムなどの3価金属ハロゲン化合物と水酸化マグネシウムなどの2価金属化合物の化学反応により生成した複雑な組成の化合物を担体として使用することにより、触媒効率を高め、触媒除去工程の省略を可能ならしめる方法を開発してきた。

(3)

特許2514386

5

(B工程)電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含む第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下B工程という)

の2工程を経て得られる固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物とを組合わせた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する際に、触媒除去工程の省略を可能としたばかりでなく、触媒失活剤の使用を不必要とし、更に、溶剤を循環使用することにより溶剤の消費量及び回収コストを大巾に削減することが可能となった。

しかしながら、先願発明の方法においても、触媒を重合系に供給する際に、触媒を希釈、調合する為に必要な溶剤は精製された溶剤を用いなくてはならなかった。

又、従来の懸濁重合方法では差圧力レベル計や、スラリー移送用ポンプ等の回転機器のメカニカルシール部、および遠心分離機の内壁等に、ポリエチレンパウダーの混入若しくは付着防止、冷却、密閉性保持等の運転管理状の目的から、いわゆるバージ用溶剤を供給する必要がある。

これらバージ用溶剤は、該製造系内に流入し、重合用溶剤に混入するため、運転および製品品質上の理由から精製された溶剤である必要があった。従って、精製された溶剤の使用量に見合う量の残余の使用済溶剤は、該製造系外に連続的に抜き出し、溶剤精製処理工程にて精製する必要があった。

本発明者等は、従来技術の改良について鋭意研究を続けて来た。そしてその結果、先願発明に用いた固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物を組合わせた特定の触媒を用いてエチレンを懸濁重合させてポリエチレンの製造を行うときに、

①従来、可溶性重合体が含まれていることから、触媒の希釈、調合用溶剤としては不適当とされてきた。遠心分離法によって、ポリエチレン湿潤ケーキ部分から分離された溶剤部分が、該触媒の希釈、調合用溶剤として、使用可能なことを発見し、

更に、

②乾燥工程で分離された溶剤蒸気を凝縮して得られる清浄な溶剤の循環使用の方法を工夫することにより、回収溶剤の精製処理工程が不要となることを知って本発明を完成した。

以上の記述から明らかなように、本発明の目的は先願発明の改良方法を提供することであり、具体的には、精製溶剤の連続的補給および、溶剤精製処理工程を不要と

6

含む炭塩、または2価金属化合物の水和物を反応させて得られる固体生成物(1)に、

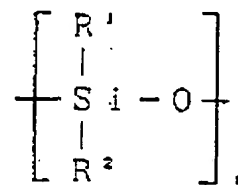
(A工程)電子供与性化合物、ポリシロキサン又は有機ケイ素化合物の存在下において、四ハロゲン化チタンを反応させる工程(以下A工程という)および、

(B工程)電子供与性化合物、ポリシロキサン又は有機ケイ素化合物の存在下において、チタン又はバナジウムのアルコキシドを反応させる工程(以下B工程という)の2工程を経て得られる遷移金属化合物担持最終固体生成物(以下固体生成物(II)という)と有機アルミニウム化合物とを組合わせた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、

不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分の全部および溶剤部分の大部分を重合系に循環し、該溶剤部分の一部分を該重合系に供給する該重合用触媒の希釈、調合用溶剤として循環使用する一方、該ポリエチレン部分を引続き乾燥系に送り、乾燥を行って溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離し、該溶剤蒸気を凝縮させ、凝縮液をポリエチレン製造系内に流入させるバージ用溶剤として循環使用することを特徴とするポリエチレンの製造法。

(2)電子供与性化合物として、

一般式



(式中R<sup>1</sup>若しくはR<sup>2</sup>はケイ素に結合しうる同種または異種の残基であり、3 ≤ n ≤ 10,000である。)で表わされるポリシロキサンを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(3)電子供与性化合物として、一般式R<sub>m</sub>Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4-m</sub>

。(式中R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>までの炭化水素基であり、また0 ≤ m < 4である。)で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(4)電子供与性化合物として、エーテル、エステル、アルデヒド、ケトン若しくはカルボン酸から選ばれた1種または2種以上の酸素含有有機化合物を用いる特許請

(4)

特許2514386

8

生成物(Ⅰ)に、(B工程)の反応を行わせた後、続いて(A工程)の反応を経て得られる固体生成物(Ⅱ)を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(7) スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(8) 重合系からスラリーの一部を連続的に重合系の圧力より低い圧力下の帯域に抜き出すことにより、気体状部分とポリエチレンスラリー部分に分離し、分離された気体状部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(9) ポリエチレンを含む落圧されたスラリーを遠心分離法により溶剤部分とポリエチレン部分に分離し、分離された溶剤部分の大部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(10) バージ用溶剤が差圧式レベル計バージ用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(11) バージ用溶剤が遠心分離機洗浄用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(12) バージ用溶剤が回転機器のメカニカルシール部フラッシング用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(13) バージ用溶剤がスラリー中のポリエチレンパウダーの沈降防止用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(14) 乾燥工程で分離された凝縮液をバージ用溶剤として使用後、なお残余がある場合に、該残余の凝縮液を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(15) 循環させる溶剤部分中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

(16) 循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

本発明に使用する触媒の調整方法は、前記先願発明の明細書に詳しいが、次の通りである。

本発明に使用する3価金属ハロゲン化物としては、三塩化アルミニウム(無水)、三塩化鉄(無水)が示される。

2価金属化合物としては、たとえば、 $Mn(CH_3)_2$ のような水酸化物、 $MnO$ 、 $Mn_2O_3$ のような酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 $Mg_2SiO_4$ 、 $Mg_3Mg_2O_8$ のような2価金属を含む複酸化物、 $MgCO_3$ のような炭酸化物、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ のよう

られる。

固体生成物(Ⅰ)は、3価金属ハロゲン化物と2価金属化合物とを反応させて得られる。この反応をさせるためには、あらかじめ両者をボールミルでは5~100時間、振動ミルでは1~10時間混合、粉碎を行い、十分に混合した後、加熱反応させることが好ましいが、混合、粉碎しながら加熱反応させることも可能である。

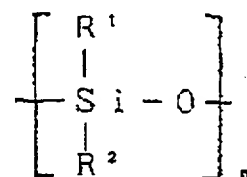
3価金属ハロゲン化物と2価金属化合物の割合は、3価金属に対する2価金属の原子比によって示すと、通常0.01~20で十分であり、好ましくは0.05~10の範囲である。反応温度は通常20~500℃、好ましくは50~300℃である。

反応時間は30分~5時間が適し、反応温度が低い場合は長時間反応させ、未反応の3価金属ハロゲン化物が残らないように反応を行なわせ、得られた固体生成物を固体生成物(Ⅰ)とする。

以下、本発明の一態様である固体生成物(Ⅰ)に、(A工程)の反応を行わせた後、続いて(B工程)の反応を行わせる方法について記す。

得られた固体生成物(Ⅰ)は、次いで(A工程)である。電子供与性化合物の存在下において、まずハロゲン含有遷移金属化合物と反応させる。

電子供与性化合物としては、  
一般式



(式中 $R^1$ 若しくは $R^2$ はケイ素に結合しうる同種または異種の残基であり、 $3 \leq n \leq 10,000$ である。)で表わされるポリシロキサンや、一般式 $R^1-Si(R^2)_3$ 。(式中 $R^1$ は $C_1 \sim C_6$ までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、 $R^2$ は $C_1 \sim C_6$ までの炭化水素基であり、また $0 \leq m < 4$ である。)で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物、更にはエーテル、エステル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸から選ばれた酸素含有有機化合物が用いられる。

通常用いられるポリシロキサンとして、オクタメチルトリシロキサン $CH_3(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_3$ 、ジフェニルオクタメチルトetraシロキサン $(C_6H_5)_2SiO[Si(CH_3)_2(C_6H_5)O]_2Si(CH_3)_3$ などの鎖状低級重合物、オクタエチルシクロテトラシロキサン $[Si(C_2H_5)_4]$

(5)

特許2514386

9

ポリシロキサン〔 $\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$ 〕。などの鎖状アルキル水素シロキサン重合体、鎖状アリール水素シロキサン重合体などの他に、クロルメチルポリシロキサン〔 $\text{SiCl}(\text{CH}_3)\text{O}$ 〕、メチルエトキシポリシロキサン〔 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{O}$ 〕、クロルメトキシポリシロキサン〔 $\text{SiCl}(\text{CH}_3\text{O})\text{O}$ 〕、メチルアセトキシポリシロキサン〔 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{O}$ 〕。などの鎖状ポリシクロキサンがあげられる。用いるポリシロキサンは液状であることが望ましく、粘度(25℃)は10~10,000センチストークスが適し、好ましくは10~1,000センチストークスである。

本発明に使用するアルコキシ基含有有機ケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラオクトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシランなどが挙げられる。

更に又、酸素含有有機化合物としては、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ(イソアミル)エーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、テトラヒドロフランなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチルなどのエステル、ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセチルアセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどのケトン、酢酸、プロピオン酸、安息香酸などのカルボン酸が挙げられる。

これらの電子供与性化合物は単独使用の他、2種以上を混合しても用いることができる。

本発明に使用するハロゲン含有遷移金属化合物としては、四塩化チタンが最も好ましい。

固体生成物(I)、電子供与性化合物、ハロゲン含有遷移金属化合物の懸液は、不活性ガス例えば窒素雰囲気下において、いかなる順序でもよいが、電子供与性化合物と遷移金属化合物の混合物に固体生成物(I)を添加

10

~1,000g、ハロゲン含有遷移金属化合物は10~10,000g、好ましくは20~1,000gであって、かつ電子供与性化合物100gに対してハロゲン含有遷移金属化合物は10~1,000g好ましくは20~500gである。反応条件は、攪拌しながら40℃~300℃、好ましくは50℃~200℃で10分~10時間反応させる。

固体生成物(I)、電子供与性化合物、ハロゲン含有遷移金属化合物の混合、およびそれらの反応にあたって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させることが好ましいので、あらかじめ任意のまたはすべての上記成分を溶媒に溶解または分散させておいて良い。溶媒の使用量の合計は、上記3成分の合計量の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロルホルム、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

上記、(A工程)の反応後は、上澄液を除き、ノルマルヘキサンなどの溶剤で洗浄した後、次の(B工程)の反応に移る。又、(A工程)の反応後そのままスラリー状態で、次の(B工程)の反応に移ってもよい。

固体生成物(II)は、上記(A工程)、即ち、固体生成物(I)、電子供与性化合物およびハロゲン含有遷移金属化合物反応後、更に、(B工程)である電子供与性化合物の存在下、該反応物とハロゲン非含有遷移金属化合物との反応によって得られる。

電子供与性化合物としては、前記電子供与性化合物が用いられるが、(A工程)の反応で使用したものと同じである必要はない。又、(A工程)の反応後そのままスラリー状態で、次の(B工程)の反応に移る場合には、未反応電子供与性化合物が存在しているので、新たに電子供与性化合物を添加する必要は特にないが、所望により、新たに電子供与性化合物を添加しても良い。

ハロゲン非含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのアルコキシド、たとえば、オルトチタン酸テトラエチル(テトラエトキシチタン)、オルトチタン酸テトライソプロピル(テトライソプロポキシチタン)、オルトチタン酸テトラ-*n*-ブチル(テトラ-*n*-ブトキシチタン)などのオルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチタン)、バナジルトリエチラート、バナジル

(6)

特許2514386

11

すべてのRは同一種類の基である必要はなく、混在してもよい。Rは炭素数は1~10が好ましいが、特に制限されるものではない。

具体的には、ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸n-ブチル、ポリチタン酸n-ヘキシルなどである。上記一般式中でアルコキシ基の一部が水酸基であってもよい。

前段階の反応物である固体生成物、電子供与性化合物、ハロゲン非含有遷移金属化合物の使用量は、もとの固体生成物(I) 100qに対して、電子供与性化合物は10~10,000q、好ましくは10~1,000q、ハロゲン非含有遷移金属化合物は10~5,000q、好ましくは15~1,000qであって、かつ、電子供与性化合物100qに対してハロゲン非含有遷移金属化合物は10~1,000q、好ましくは20~500qである。

反応条件は、攪拌しながら40℃~300℃、好ましくは50℃~200℃で10分~20時間、好ましくは10分~10時間反応させる。

反応に当たって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させるために使用してもよい。

溶媒の使用量は、固体生成物(I)の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、前記(A工程)使用可能な溶媒と同様な溶媒が用いられるが、(A工程)で使用した溶媒と同一である必要はない。

上記反応後は、常法にしたがう別し、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素の溶媒を使い、常温、好ましくは50℃以上にて、未反応遷移金属化合物および電子供与性化合物が検出されなくなるまで洗浄を繰返し、乾燥して、固体生成物(II)を得る。

固体生成物(I)に対する前述のハロゲン含有若しくは非含有遷移金属化合物の反応順序は、いずれを先に行ってもよい。即ち、上記の様に(A工程)の後(B工程)を実施してもよく、又、(B工程)の後に(A工程)を行ってもよい。

本発明に係る製造方法の触媒は、上記固体生成物(I)有機アルミニウム化合物と組合せて得られる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなど、他に、モノエトキシジエチルアルミニウム、ジエトキシモノエチルアルミニウムなどのアルコキシアルキル

12

があげられる。

重合反応は、通常ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、などの炭化水素溶剤中で実施される。重合温度は30℃~150℃、好ましくは50~120℃、重合圧力は常圧~50Kq/cm<sup>2</sup>、好ましくは3~40Kq/cm<sup>2</sup>で実施される。重合時には、重合系に水素の流量を添加し、分子量の調節を行うことができる。

本発明の方法においては、不活性溶剤および未反応エチレン、水素および有機アルミニウム化合物を循環させるために重合系内のスラリーの一部を連続的にとり出す。とり出されたスラリーは、気体部分、溶剤部分、ポリエチレン部分に分離され、気体部分及び溶剤部分の大部分は重合系に循環される。

また、溶剤部分の一部分は重合触媒の希釈、重合用溶剤として循環使用される。

一方、ポリエチレン部分は乾燥工程で溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離され、触媒失活処理工程を経ずに造粒工程に送られ、ポリエチレンペレットが製品として得られる。又、溶剤蒸気は、凝縮された後、ポリマーや触媒を含まず清浄であるのでバッチ用溶剤として循環使用される。

以下、本発明の製造方法につき図面によって説明する。

第1図は、本発明の一実施態様を示す製造方法に係る製造装置のフローチャートである。本発明に係る不活性溶剤の存在下におけるエチレンの連続的懸濁重合はつぎのように行う。

まず触媒調合器5に遠心分離機24で分離された溶剤部分の一部が配管3から、有機アルミニウム化合物及び固体生成物(II)が配管1、2から供給され、所定の割合で触媒が調合される。この調合は連続式またはバッチ方式にて行われる。

調合された触媒はポンプ6により配管7から、又、配管9ないし12から水素、エチレンおよびエチレン以外の $\alpha$ -オエフィン(註、共重合の場合)が、又、配管15から遠心分離機24で分離された溶剤部分の大部分が攪拌機および重合反応熱除去用ジャケットを有する重合器14に連続的に供給される。

重合温度に昇温維持され、所定の重合圧力および水素分圧を維持することにより、器内のスラリー濃度(ポリエチレン部分/全スラリー)は次第に上昇するが、次のスラリー抽出しと溶剤およびエチレン等の新規補給により、器内のスラリー濃度を50重量%以下好ましくは5~50重量%に維持する。

(7)

特許2514386

13

にとり出される。該ドラム内で落圧された前記スラリーから気体状部分すなわちエチレンと水素が分離されこれらは、エチレンおよび水素循環配管17により重合器14へ戻される（配管17に必要なブローは図示を省略してある）。該フラッシュドラム内で処理される前スラリーの滞留時間および温度は限定されないが、通常5分ないし1時間および20℃～70℃である。

エチレン及び水素を分離された前記スラリーは、ポンプ21を有する抜出配管で次の遠心分離機24に送られ、ここで連続的に溶剤部分とポリエチレン部分（湿潤ケーキ）に分離される。溶剤部分には溶剤のほか、重合に使用した有機アルミニウム化合物の大部分と少量の可溶性低分子重合体（註、いわゆるポリエチレンワックス）を含む。この溶剤部分は循環溶剤タンク32からポンプ35により、大部分が配管1から重合器14へ、一部分が配管3から触媒調合タンク5へ循環される。

他方、分離された湿潤ケーキは、大部分ポリエチレンからなり、少量の溶剤、それぞれ極めて少量の固体生成物（II）、有機アルミニウム化合物および可溶性低分子重合体からなる。この部分は、乾燥工程に送られて、乾燥機25により乾燥され乾燥ポリエチレン粉末（註、ドライパウダー）と溶剤蒸気に分けられる。

かくして得られた乾燥ポリエチレン粉末（註、固体生成物（II）、有機アルミニウム化合物と可溶性低分子重合体を含む）は、配管26から触媒失活処理工程を経ることなく造粒工程に送られ、製品のポリエチレンペレットとなる。（註、造粒工程の図示は省略してある）。

一方、溶剤蒸気は配管27を経て熱交換器28により凝縮され循環凝縮液タンク29に送られる。循環用凝縮液は、循環凝縮液タンク29からポンプ30（註、ポリマーや触媒が入っていない。清浄な凝縮液を送る為、フラッシングの必要がない）により、配管4,13,19,31,33から差圧式レベル計バージおよびパウダー沈降防止用として、配管8,22,36からメカニカルシール部フラッシング用として、又、配管23から遠心分離機洗浄用として所定量供給され、該製造系内に流入し、循環使用される。

各所バージ用として使用しなお残余の凝縮液がある場合は配管34から循環溶剤タンク32に送り、循環使用する。

以上の方法において遠心分離機24によって分離回収される溶剤および溶剤中の有機アルミニウム化合物は、前述のバルブ16を経て抜き出されたスラリー中に含まれる部分のそれぞれ60～90重量%であり、乾燥器25から分離\*

14

\*されて、凝縮される溶剤は同じく40～10重量%である。

したがって重合系において循環のみでは不足する分の有機アルミニウム化合物は、前述の配管2から配管7を経て重合器14へ連続的に補給する。他方、主触媒成分である固体生成物（II）は一回の使用によりその全量がポリエチレン製品に持去られるから、前述の配管3から配管7を経て必要な全量を常時補給しなければならない。

【発明の効果】

本発明の主要な効果は、従来技術に比べ溶剤精製処理工程を必要とするきわめて簡略なプロセスによってポリエチレンを製造することが可能なことである。

本発明の製造方法によれば回収溶剤の効率的な循環使用により、従来技術で必要としていた精製された溶剤の常時補給とそれに見合った量の使用溶剤の精製処理工程が不要となる。

本発明の他の効果は、第1に原料の使用効率がきわめて高いことである。エチレン（註、共重合のときは共重合用モノマーも含む）については溶剤可溶性低分子重合体を含む遠心分離機から分離された溶剤部分を全量循環することにより、該低分子重合体の生成全量がポリエチレンパウダーに含まれること、また水素および有機アルミニウム化合物についてもそれぞれ重合系に大部分が循環使用されることにより、原料使用効率がきわめて高くなる。

第2に、本発明に使用する触媒の重合活性はきわめて高いことにより、得られたポリエチレン中の触媒濃度は極めて微量であるから、触媒失活処理工程および触媒除去工程が不要となることである。また、本発明の範囲外の触媒を用いて得られたポリエチレンは熱安定性が悪い（比較例2）が本発明に係る触媒を用いて得られたポリエチレンは極めて熱安定性が良好であり、前記触媒失活処理工程および触媒除去工程が不要である（実施例1～3）。

第3に本発明に使用する触媒に特有の効果であるポリエチレンパウダーの高嵩比重性を維持できることである。この第3の効果は、重合器内での高スラリー濃度による長期かつ安定な連続運転を可能にするので極めて重要な効果である。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。実施例、比較例において用いられている用語の意義は次の通りである。

Ep:重合活性を示し次の式で与えられる

重 合 体 (kg/hr)

(8)

特許2514386

15

にオープン中に14日間放置した後の引張り強度 (JIS K6760-1977による、単位 $\text{kgf/cm}^2$ ) と伸び (JIS K6760-1977による、単位%) によって確認した。

#### 実施例1

##### (1) 固体生成物 (I) の製造

水酸化マグネシウム5.0kgと三塩化アルミニウム (無水) 12kgを、あらかじめ容量60lの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち、内容物を容量30lの焼成反応器に移し、150°Cで5時間反応させた。その後、冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物 (I) 15kgを得た。

##### (2) 固体生成物 (II) の製造

容量100lの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン20l、鎖状ジメチルポリシロキサン (粘度100センチストークス) 10kg、四塩化チタン9.0kgを加えて室温で混合し、ついで固体生成物 (I) 10kgを加えた後、80°Cに昇温し3時間反応させた。

次に上澄液を除いた。残った固体生成物にトルエン20l、鎖状ジメチルポリシロキサン3kg (粘度100センチストークス)、およびオルトチタン酸テトラ n-ブチル3kgを加えた後、80°Cにて2時間反応させた。

反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過残の固体生成物をヘキサン80lを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と濾過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物 (II) を得た。固体生成物 (II) 1g中のチタン原子の含有量は63mgであった。

以上の (1) および (2) の操作は、すべて水分を含まない窒素ガス雰囲気下で行った。以下の実施例および比較例においても同様である。

##### (3) ポリエチレンの製造

第1図に示す連続重合装置を用いてエチレンの単独重合を行った。

まず重合触媒の調合をバッチ式方法で行った。内容積100lの攪拌機付触媒調合器5に循環凝縮液タンク32から n-ヘキサンを配管3を通じて48kg、配管1から固体生成物 (II) を4.4g、配管2からトリエチルアルミニウム15.0kgを供給して、常温にて調合した。

続いて、内容積200lの重合器14に配管7から、上記調合触媒を含む n-ヘキサンスラリーを3kg/hr (配管4からのレベル計バージ用 n-ヘキサン0.5kg/hrおよび配管8からのポンプフラッシング用 n-ヘキサン0.5kg/hrを含む) で供給した。

16

一方、配管10からエチレンを20kg/hr、配管9から水を供給して最終的に得られるポリエチレン粉末のメルトインデックスが4~6となるよう供給する水素量を調節 (註、水素およびエチレンは配管17から循環) しつつ重合温度85°C、全圧11kg/cm<sup>2</sup>で120時間連続重合を行った。

重合器14内で35重量%に達した重合スラリーは、調節弁16によってフラッシュドラム20に連続的に抜き出された。フラッシュドラム20で、分離された未反応エチレンと水素を前述のように重合器14に循環された。フラッシュドラム20からのポリエチレンスラリーはポンプ21によって遠心分離機24に導入され、湿潤ケーキ部分と n-ヘキサン部分に分離された。

またフラッシュドラム20には配管19からレベル計バージ用 n-ヘキサン (0.5kg/hr)、ポンプ21には配管22からフラッシング用 n-ヘキサン (0.5kg/hr)、および遠心分離機には配管23から洗浄用 n-ヘキサン (2.0kg/hr) がそれぞれ循環凝縮液タンク29およびポンプ30によって供給された。

引き続き湿潤ケーキは乾燥機25に送られ乾燥され乾燥ポリエチレン粉末と溶剤蒸気に分離された。得られた乾燥ポリエチレン粉末の収量は20.0kg/hr、MIは5.5、Epは8300また60は0.47であった。一方遠心分離機24によって分離された n-ヘキサン部分は前述の様に、全量が循環溶剤タンク32からポンプ35によって配管15を経て重合器14に循環されたほか、一日一回の割合で触媒調合タンク5へ一部分 (48kg/1日) 送られた。

また、乾燥機によって分離された溶剤蒸気は、熱交換器28によって凝縮され、循環凝縮タンク29に回収 (7.0kg/hr) された。回収された凝縮 n-ヘキサンは、前述した様にレベル計バージ用およびパウダー沈降防止用として、各種類へ4kg/hr (うち配管31への0.5kg/hrは循環凝縮液タンク29への自己循環用である)、ポンプメカニカルシール部フラッシング用として1.5kg/hr、遠心分離機24の洗浄用として2.0kg/hr送られた。

##### (4) 熱安定性確認試験

(3) で得られたポリエチレン粉末に、2,6-ジ-第3級-ブチル-バラ-クレゾールを0.05重量%、カルシウムステアレート0.1重量%混合した後、内径40mmの造粒機によって造粒温度200°Cで造粒した。得られたポリエチレンペレットからJIS K6760-1977に従って試験片を作成した。作成した試験片について、引張り強度と伸びを測定したところ、それぞれ325kgf/cm<sup>2</sup>、360%であった。次に同じ様に作成した試験片を110°Cに保たれ



(9)

特許2514386

17

(II)を用いて第2図に示す従来の連続重合装置による方法でポリエチレンの製造を行った。

まず重合触媒の調合は精製されたn-ヘキサンを配管を通して48kg、配管2から固体生成物(II)を4.4kg、配管3からトリエチルアルミニウムを30.5kgを触媒調合器5に供給して触媒を調合した。続いて重合器14に配管7から固体生成物(II)を0.18kg/hrおよびトリエチルアルミニウム1.27kg/hrを含むn-ヘキサンスラリーを3kg/hr(配管4からレベル計バージ用精製n-ヘキサン0.5kg/hr、および配管8からのポンプフラッシング用の精製n-ヘキサン0.51kg/hrを含む)で供給した。更に配管31から遠心分離で分離されたn-ヘキサンと乾燥機25で分離され、熱交換器28によって凝縮されたn-ヘキサンおよびバージ用精製n-ヘキサンが合計31kg/hrで重合器14に供給され、他は実施例1と同様に重合を行ったところ、重合器14の圧力は12kg/cm<sup>2</sup>となった。

引き続き重合スラリーはフラッシュドラム20で落圧され、遠心分離機24によって湿潤ケーキと溶剤部分に分離された。湿潤ケーキは乾燥機25によって乾燥され配管26からポリエチレン粉末が20kg/hrで得られた。MFIは5.0、Eplは7800、BDIは0.47であった。

一方、遠心分離機24によって分離された溶剤部分と乾燥機25で分離され、熱交換器28によって凝縮されたn-ヘキサンは前述の様に配管31から重合器14に循環された。なお、残余の回収n-ヘキサン9kg/hrは配管37から系外に抜き出され溶剤精製処理装置38によって精製された。配管39からのポリエチレンワックスが44kg/hrの割合で排出され、エチレンロスとなった。

また、実施例1と異なり、各所バージ用n-ヘキサンは、前述したものも含めて全て精製n-ヘキサンを使用した。

得られたポリエチレン粉末を用いて実施例1と同様に造粒して熱安定性を確認した。結果を表に示した。

#### 比較例2

実施例1の(2)において、固体生成物(1)とハロゲン含有遷移金属化合物との反応をさせる際に、鎖状ジメチルポリシロキサンを用いないこと以外は実施例1の(2)と同様にして最終固体生成物を得た。

この最終固体生成物を用い、他は比較例1と同様に行

18

った。結果を表に示した。

#### 実施例2

##### (1) 固体生成物(1)の製造

ヒドロマグネサイト( $3\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 6.0kgと三塩化鉄(無水) 9.0kgを、あらかじめ容量60lの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち、内容物を容量60lの焼成反応器に移し、300℃で1時間反応させた。

その後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物(1) 13kgを得た。

##### (2) 固体生成物(II)の製造

容量200lの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン20l、アニソール7kgおよびポリチタン酸n-ブチル(3量体) 4kgを加えて室温で混合し、引き続き上記固体生成物(1) 10kgを加えた後、80℃に昇温し3時間反応させた。

次に上澄液を除いた後、テトラエトキシシラン5.4kg、四塩化チタン10kgおよびトルエン10lを加え80℃にて1時間反応させた。

反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過後の固体生成物をヘキサン80lを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物が検出されなくなるまで洗浄と濾過をくりかえした。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物(II)を得た。固体生成物(II) 1g中のチタン原子の含有量は35mgであった。

(3) 上記(2)で得た固体生成物(II)、トリエチルアルミニウムの代わりに2倍量のトリイソブチルアルミニウムを用いる以外は実施例1と同様にしてポリエチレンの製造を行った。

(4) 上記(3)で得られたポリエチレン粉末を用い、以下は実施例1と同様にして安定化度確認試験を行った。結果を表に示した。

#### 実施例3

実施例1で得られた固体生成物(II)を用いて、エチレンとプロピレンの共重合を行った。

実施例1の(3)において、プロピレン3%(容量%)含むエチレンを導入すること以外は、実施例1と同様にしてエチレン-プロピレン共重合体を製造し、得られたペレットについて安定化度確認試験を行った。結果を表に示した。

(10)

特許2514386

19

20

表

実施例または比較例	最終固体生成物1g中の遷移金属原子 (ppm)	重合活性 Ep	パウダー物性		要槽製溶剤量 (kg/hr)	熱安定性確認試験			
			BD	MI		オープン放置前		オープン放置後	
						引張強度(hgf/cm <sup>2</sup> )	伸び(%)	引張強度(hgf/cm <sup>2</sup> )	伸び(%)
実施例 1	63	8300	0.47	5.5	0	325	360	330	250
比較例 1	63	7800	0.47	5.0	9	325	350	330	240
＃ 2	15	1450	0.46	5.0	0	315	350	160	30
実施例 2	35	5350	0.46	4.8	0	315	360	320	200
＃ 3	63	8400	0.46	5.0	0	290	400	290	270

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明に使用するポリエチレンの連続製造装置の工程図、第2図は、従来のポリエチレンの連続製造装置の工程図である。第1,2図において、5は触媒調合器、14は重合器、20はフラッシュドラム、17はエチレンおよび水素循環配管、24は遠心分離機、25は乾燥機、28

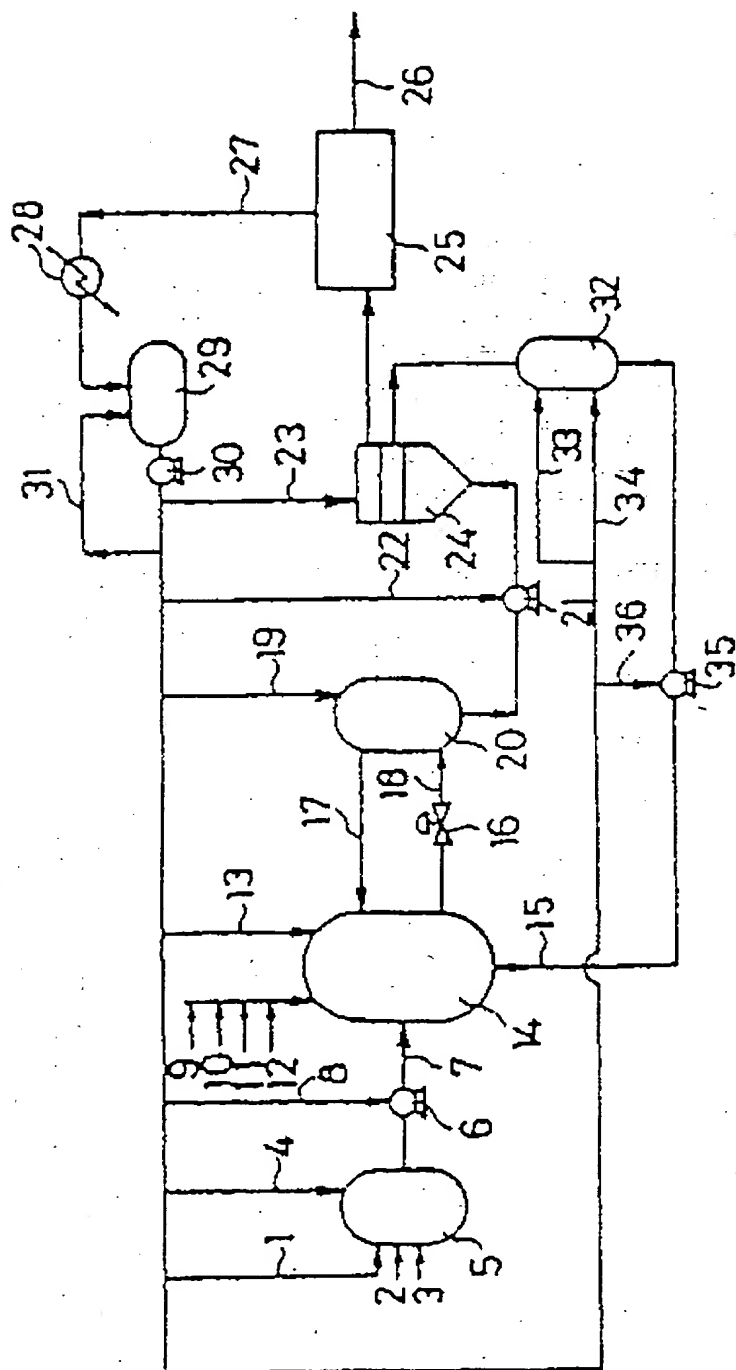
は熱交換器、29は循環凝縮液タンク、32は循環溶剤タンク、38は溶剤精製処理装置、40は精製溶剤タンクである。

第3図は、本発明の触媒製造反応と重合工程を示すフローシートである。

特許2514386

(1)

【第1図】



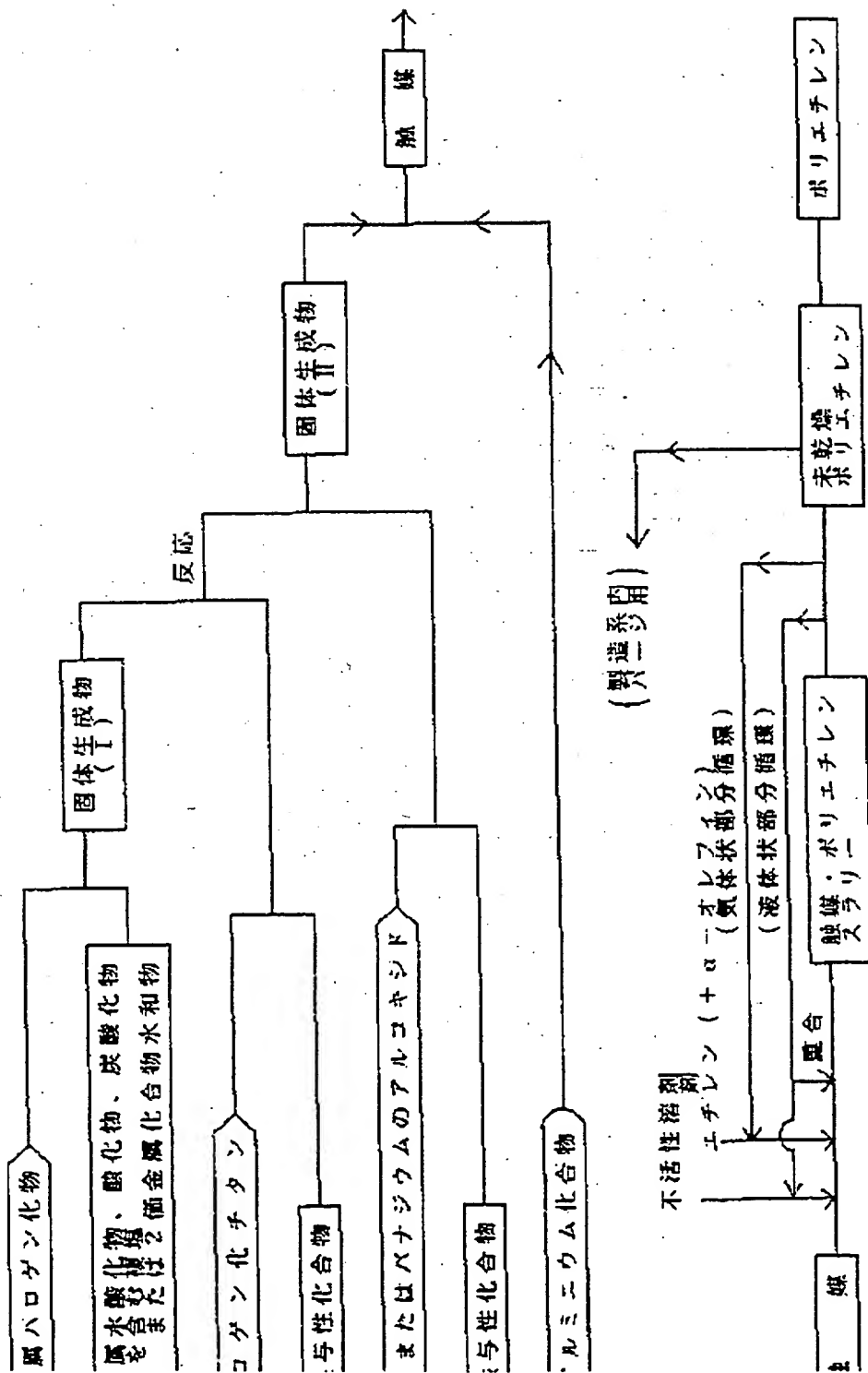
- |               |               |
|---------------|---------------|
| 5 : 触媒調合器     | 25 : 乾燥機      |
| 14 : 重合器      | 29 : 凝縮液循環タンク |
| 20 : フラッシュドラム | 32 : 循環溶剤タンク  |
| 24 : 遠心分離機    |               |



(13)

特許2514386

【第3図】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention]

The main effects of this invention are that it is possible to manufacture polyethylene according to the very simple process which needs solvent-refining down stream processing compared with the conventional technology.

according to the manufacture method of this invention, refining down stream processing of the use agent solvent of an amount which balanced regular supply of the refined solvent which was being made into the need with the conventional technology and it by the efficient cyclic use of waste water of a recovery solvent becomes unnecessary

Other effects of this invention are that 1st the use efficiency of a raw material is very high. By carrying out whole-quantity circulation of the solvent portion separated from the centrifugal separator which contains a solvent fusibility low-molecular polymer about ethylene (\*\*. the monomer for copolymerization is also included at the time of copolymerization), raw material use efficiency becomes very high by carrying out the cyclic use of waste water of most to a polymerization system, respectively also about that the generation whole quantity of this low-molecular polymer is contained in polyethylene powder, hydrogen, and an organoaluminium compound.

Since the catalyst concentration in the polyethylene obtained according to the polymerization activity of the catalyst used [ 2nd ] for this invention being very high is a minute amount very much, it is that catalyst deactivation down stream processing and a catalyst removal process are unnecessary with a bird clapper. moreover, the polyethylene obtained using the catalyst of this invention out of range -- thermal stability -- being bad (example 2 of comparison) -- the polyethylene obtained using the catalyst concerning this invention has very good thermal stability, and the aforementioned catalyst deactivation down stream processing and a catalyst removal process are unnecessary (examples 1-3)

It is that the high relative-bulk-density nature of the polyethylene powder which is an effect peculiar to the catalyst used [ 3rd ] for this invention is maintainable. Since this 3rd effect makes possible the long period of time and stable continuous running by the high slurry concentration within curing units, it is a very important effect.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] To 3 aluminum halides or 3 halogenation iron, the hydroxide of magnesium, It sets under existence of an electron-donative (A process) compound, a polysiloxane, or an organic silicon compound to an oxide, a carbonation object, the double salt containing these, or the solid-state product (I) that the hydrate of a divalent metal compound is made to react and is obtained. The process which makes the alkoxide of titanium or vanadium react to the bottom of existence of the process (henceforth A process) to which 4 halogenation titanium is made to react and an electron-donative (B process) compound, a polysiloxane, or an organic silicon compound (henceforth B process)

In the method of carrying out the polymerization of the ethylene using the catalyst which combined the transition-metals compound support last solid-state product (henceforth a solid-state product (II)) pass \*\* 2 process, and the organoaluminium compound; and manufacturing polyethylene A part of slurry which performs a suspension polymerization continuously to the bottom of existence of an inactive solvent, and contains the obtained polyethylene is taken out continuously. out of a polymerization system A gas-like portion, Separate into a solvent portion and a polyethylene portion, this gas-like portion all reaches, and it circulates through most solvent portions in a polymerization system. While carrying out the cyclic use of waste water as dilution of this catalyst for polymerizations that supplies a part of this solvent portion to this polymerization system, and a solvent for preparation The manufacturing method of the polyethylene characterized by carrying out the cyclic use of waste water as a solvent for a purge which this polyethylene portion is succeedingly sent to dry system, and it dries [ solvent ], separates [ solvent ] into a solvent steam and polyethylene dry powder, makes this solvent steam condense, and makes a condensate flow in a polyethylene manufacture system.

[Claim 2] As an electron-donative compound, it is a general formula.

(-- the inside R1 of a formula or R2 is the residue of the same kind or of a different kind which can be combined with silicon, and is  $3 \leq n \leq 10,000$  Manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim using the polysiloxane expressed with).

[Claim 3] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim using the alkoxy-group content organic silicon compound expressed with general formula  $R_1mSi(OR_2)_4-m$  (it is the hydrocarbon group, hydrogen atom, or halogen atom to C1-C20, and R2 is a hydrocarbon group to C1-C20, and the inside R1 of a formula is  $0 \leq m < 4$ .) as an electron-donative compound.

[Claim 4] electron-donative -- a compound -- \*\*\*\*\* -- the ether -- ester -- an aldehyde -- a ketone -- or -- a carboxylic acid -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- or -- two -- a sort -- more than -- oxygen -- content -- an organic compound -- using -- a patent -- a claim -- \*\*\*\*\* -- (-- one --) -- a term -- a publication -- a manufacturing method .

[Claim 5] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim using the solid-state product (II) pass the reaction continuing (B process) as a transition-metals compound support last solid-state product after making (A process) react to a solid-state product (I).

[Claim 6] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim using the solid-state product (II) pass the reaction continuing (A process) as a transition-metals compound support last solid-state product after making (B process) react to a solid-state product (I).

[Claim 7] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim characterized by holding the polyethylene concentration in a slurry to 5% of the weight or more 50 or less % of the weight.

[Claim 8] a polymerization -- a system -- from -- a slurry -- a part -- continuous -- a polymerization -- a system pressure -- being low -- a pressure -- the bottom -- a band -- extracting -- things -- a gas -- \*\* -- a portion -- polyethylene -- a slurry -- a portion -- dissociating -- dissociating -- having had -- a gas -- \*\* -- a portion -- a polymerization -- a system -- circulating -- making -- a patent -- a claim -- \*\*\*\*\* -- (-- one --) -- a term -- a publication -- a

[Claim 9] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim which the \*\*\*\*\*(ed) slurry containing polyethylene is divided [ claim ] into a solvent portion and a polyethylene portion by the centrifuge method, and makes a polymerization system circulate through most separated solvent portions.

[Claim 10] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim whose solvent for a purge is an object for a differential pressure formula level-indicator purge.

[Claim 11] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim whose solvent for a purge is an object for centrifugal-separator washing.

[Claim 12] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim whose solvent for a purge is an object for mechanical seal section FURASSHIGU of a rotating equipment.

[Claim 13] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim whose solvent for a purge is an object for sedimentation prevention of the polyethylene powder in a slurry.

[Claim 14] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim which makes a polymerization system circulate through the condensate of this remainder when there is the remainder in addition after use by using as the solvent for a purge the condensate separated at the dryness process.

[Claim 15] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim which newly supplies the organoaluminium compound of the part which run short by the organoaluminium compound in the solvent portion to circulate in a polymerization system.

[Claim 16] A manufacturing method given in the \*\*\*\*\* (1) term of the patent claim which



newly supplies the hydrogen gas of the part which run short in the hydrogen gas in the gas portion to circulate in a polymerization system.

---

[Translation done.]